

## Энергетический барьер нуклеации при кристаллизации в стеклообразующих расплавах нестехиометрического состава.

Сахаров Л. Г.

Рассмотрена зависимость энергетического барьера нуклеации от состава расплава. При достаточно общих предположениях относительно вида зависимости концентрации расплава перед границей кристалл – расплав с учетом закона сохранения массы получено однозначное выражение для величины минимального изменения свободной энергии за счёт отклонения состава расплава от исходного.

Для технологии производства стекла и ситаллов большое значение имеет зависимость скорости зарождения кристаллов от состава расплава. Общая закономерность (1) заключается в том, что максимальную склонность к кристаллизации проявляют расплавы стехиометрического состава. Отклонение состава кристаллизующегося расплава от стехиометрического вызывает резкое уменьшение скорости зародышеобразования.

Согласно существующим представлениям (2, 3) появление зародыша кристалла радиуса  $r^*$  сопровождается изменением свободной энергии, равным

$$\Delta G = - \frac{4\pi}{3} \Delta\mu r^3 + 4\pi\sigma r^2 \quad (1)$$

где  $\Delta\mu = \mu_{\text{к}} - \mu_{\text{р}}$ , where  $\mu_{\text{к}}$  и  $\mu_{\text{р}}$  удельные объёмные химические потенциалы кристалла и расплава соответственно,  $\sigma$  - поверхностная энергия на границе кристалл-расплав.

Анализ уравнения (1) показывает, что свободная энергия будет уменьшаться с ростом  $r^*$ , начиная с  $r^*$ , равного радиусу критического зародыша  $r^* = 2 \sigma / \Delta\mu$ . Энергетический барьер нуклеации тогда равен

$$\Delta G^* = - \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3}{\Delta\mu^2} \quad (2)$$

Скорость зародышеобразования пропорциональна квазистационарной концентрации зародышей критического радиуса

$$N^* = N \exp(- \Delta G^* / kT) \quad (3)$$

где  $N$  - число молекул в расплаве.

В случае зарождения в расплаве нестехиометрического состава вследствие закона сохранения массы распределение концентрации кристаллизующегося компонента перед границей кристалл – расплав должна быть меньше, чем в глубине расплава.

В уравнение (1) необходимо добавить ещё одно слагаемое, характеризующее изменение свободной энергии за счёт уменьшения концентрации расплава перед границей зародыша с расплавом от исходного.

Рассмотрим изменение термодинамического потенциала за счёт концентрационного слагаемого в случае, если область изменения состава расплава

ограничивается сферой радиуса  $r''$ , а зависимость концентрации от расстояния до центра зародыша перед границей с расплавом описывается произвольной функцией  $c(r)$  вида  $c(r) = c_0 - c'(r)$ , где  $c_0$  – концентрации в исходном расплаве и выполняется условие  $c_0 > c'(r) > 0$ .

Изменение свободной энергии перед фронтом зародыша за счёт отклонения концентрации от исходной равно

$$\Delta G' = -4\pi \int_{r'}^{r''} [(\mu(c) - \mu(c_0))] r^2 dr$$

где  $\mu(c)$  – удельный объёмный химический потенциал расплава концентрации  $c(r)$ . Поскольку  $\mu = \mu_0 + (RT/v) \ln c$ , где  $v$  – молярный объём, получаем

$$\Delta G' = -4\pi \frac{RT}{v} \int_{r'}^{r''} r^2 \ln\left(1 - \frac{c'(r)}{c_0}\right) dr$$

Учитывая, что  $\ln(1 - x) = -\sum_{i=1}^{\infty} \frac{x^i}{i}$ , имеем

$$\Delta G' = 4\pi \frac{RT}{v} \int_{r'}^{r''} r^2 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i} \left(\frac{c'(r)}{c_0}\right)^i dr \quad (4)$$

Согласно закону сохранения массы, функция  $c'(r)$  должна удовлетворять условию нормировки:

$$4\pi \int_0^{r'} c_A r^2 dr + 4\pi \int_{r'}^{r''} [c_0 - c'(r)] r^2 dr = 4\pi \int_0^{r''} c_0 r^2 dr \quad (5)$$

откуда

$$\int_{r'}^{r''} c'(r) r^2 dr = \frac{(c_A - c_0)}{3} r'^3$$

Подставляя это выражение в уравнение (4), получаем

$$\Delta G' = \frac{4\pi RT}{3v} \frac{(c_A - c_0)}{c_0} r'^3 + 4\pi \frac{RT}{v} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i} \int_{r'}^{r''} r^2 \left(\frac{c'(r)}{c_0}\right)^i dr \quad (6)$$

Поскольку  $c'(r) > 0$ , ряд в уравнении (6) должен быть больше или равен нулю. Таким образом, исходя из самых общих предположений относительно вида функции  $c'(r)$ , имеем неравенство

$$\Delta G' \geq \frac{4\pi RT}{3v} \frac{(c_A - c_0)}{c_0} r'^3$$

Рассмотрим более конкретный вид функции  $c'(r)$ . Допустим, что её можно представить в виде  $c'(r) = a/r^n$ , где  $a$  и  $n$  – коэффициенты, причём  $n > 3$ . Тогда из условия нормализации (5) в случае  $r' \rightarrow \infty$ , можно получить значение  $c'(r)$ , откуда

$$c'(r) = \frac{(n-3)(c_A - c_0)}{3} \left(\frac{r'}{r}\right)^n$$

Подставляя полученное для  $c'(r)$  в уравнение 6 при  $r' \rightarrow \infty$ , имеем

$$\Delta G' = \frac{4\pi RT}{3} \frac{r'}{v} r'^3 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(n-3)}{(ni-3)} \left(\frac{c_A}{c_0} - 1\right)^i$$

Если  $n \rightarrow 3$ , то как нетрудно убедиться  $\Delta G'$  принимает минимальное значение:

$$\Delta G' = \frac{4\pi RT}{3} \frac{r'}{v} r'^3 \left(\frac{c_A}{c_0} - 1\right) = \frac{4\pi RT}{3} \frac{r'}{v} r'^3 \left[ \exp\left(\frac{\Delta H \Delta T_0}{RT_A T_0}\right) - 1 \right] \quad (7)$$

где  $\Delta H$  – энтальпия плавления,  $\Delta T = T_A - T_0$ , где  $T_A$  и  $T_0$  температуры ликвидусов стехиометрического и исходного расплавов соответственно. Структура полученного выражения для  $\Delta G'$  позволяет сохранить схему классического вывода для уравнения барьера нуклеации, заменив  $\Delta\mu$  на

$$\Delta\mu' = \Delta\mu - \frac{RT}{v} \left[ \exp\left(\frac{\Delta H \Delta T_0}{RT_A T_0}\right) - 1 \right] \quad (8)$$

Зависимость скорости нуклеации от состава расплава в случае учёта влияния концентрационного слагаемого на величину энергетического барьера, как это следует из уравнений (2), (3) и (8) оказывается более резкой, чем при обычном рассмотрении. Особенно ярко этот эффект должен проявляться при малых переохлаждениях.

Анализ уравнения (8) для изменения химического потенциала при зародышеобразовании в нестехиометрическом расплаве показывает, что при малых переохлаждениях существует область, где  $\Delta\mu' < 0$  в результате чего расплав становится стабильным относительно малых флуктуаций и скорость спонтанного зарождения кристаллов равна нулю. Учитывая, что  $\Delta\mu = \Delta H \Delta T / v T_0$  и, ограничиваясь первым членом разложения экспоненты (для большинства случаев достаточно), получаем выражение для температуры границы области относительной стабильности расплава

$$T'_0 = T_A T_0 / (2T_A - T_0) \leq T_0$$

Выражение для изменения химического потенциала  $\Delta\mu'$  тогда можно написать в виде близком к стандартному

$$\Delta\mu' = \Delta H \Delta T' / v T'_0$$

где  $\Delta T' = T'_0 - T$

#### Литература

1. Гуткина Н.Г, Мухин Е.Я. В кн. Физико-химические основы производства оптического стекла. Л. : Химия, 1976. с. 196 – 234.
2. Кидяров Б.И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. Новосибирск, Наука, 1979, 134 с.

3. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Ч. 1 М. Мир, 1978, 806 с.

Поступила в редакцию  
10.V.1982

Академия наук СССР  
Институт химии силикатов  
им. ИВ. Гребенщикова,  
Ленинград